

Requested document:	JP11268905 click here to view the pdf document
---------------------	--

Inorganic dispersant, stabilizer for suspension polymerization and polymer particles

Patent Number: ☐ [US6482881](#)
Publication date: 2002-11-19
Inventor(s): SHIBATA HIROSHI [JP]; TAKAHASHI YOICHI [JP]; KASAHARA HIDEMITSU [JP]; AOYAMA MITSUNOBU [JP]; TAKIYAMA SHIGEO [JP]
Applicant(s): MARUO CALCIUM COMPANY LTD [JP]
Requested Patent: ☐ [JP11268905](#)
Application Number: US20000678105 20001004
Priority Number (s): US20000678105 20001004; JP19980096713 19980324
IPC Classification: C08K3/32
EC Classification: [C01B25/32](#), [C08K3/32](#), [G03G9/08B2](#), [G03G9/08B2B](#), [G03G9/097B](#)
Equivalents:

Abstract

Disclosed is an inorganic dispersant having a high specific surface area and a high surface activity which comprises a calcium phosphate type compound having a specific particle composition, particle shape, particle size and dispersibility, and specific surface area. When used as a suspension polymerization stabilizer, it provides polymer particles having a uniform and sharp particle size distribution, and when the polymer particles are contained in an unsaturated polyester resin composition and a toner composition, the obtained compositions have excellent quality.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-268905

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 25/32

C 0 1 B 25/32

B

P

C 0 8 F 2/18

C 0 8 F 2/18

C 0 8 J 3/12

C F E

C 0 8 J 3/12

C F E Z

3/22

C F E

3/22

C F E

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-96713

(22) 出願日

平成10年(1998)3月24日

(71) 出願人 390008442

丸尾カルシウム株式会社

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

(72) 発明者 柴田 洋志

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カ

ルシウム株式会社内

(72) 発明者 高橋 洋一

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カ

ルシウム株式会社内

(72) 発明者 笠原 英充

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カ

ルシウム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機分散剤、懸濁重合用安定剤、重合体粒子、不飽和ポリエステル樹脂組成物及びトナー組成物

(57) 【要約】

【課題】 高比表面積で表面活性が大きく、懸濁重合用安定剤として有用な無機分散剤を提供する。

【解決手段】 花卉状多孔質構造を有しCa/Pの原子比が16.7以下のリン酸カルシウム系化合物からなる粒子であり、特定の粒子組成、特定の粒子形状、特定の粒子径と分散度、特定の比表面積を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 花卉状多孔質構造を有しCa/Pの原子比が16.7以下のリン酸カルシウム系化合物からなる粒子であり、該粒子が下記の式(a)～(g)を満足することを特徴とする無機分散剤。

$$(a) 0.1 \leq d \times 1 \leq 20 (\mu m)$$

$$(b) 1 \leq \alpha \leq 5 \quad \text{但し、} \alpha = d50 / d \times 1$$

$$(c) 0 \leq \beta \leq 2 \quad \text{但し、} \beta = (d90 - d10) / d50$$

$$(d) 0.01 \leq d \times 2 \leq 1 (\mu m)$$

$$(e) 95 \leq \omega 1 \leq 99$$

$$(f) 70 \leq \omega 2 \leq 95$$

$$(g) 50 \leq Sw1 \leq 500 (m^2/g)$$

但し、

$d \times 1$: 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)。

α : 分散係数

$d50$: マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子の50%平均粒子径 (μm)。

β : シャープネス。

$d90$: マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子の90%通過側累計90%粒子径 (μm)。

$d10$: マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子の10%通過側累計10%粒子径 (μm)。

$d \times 2$: 水銀圧入法により測定した細孔分布により求めた粒子の平均細孔径 (μm)。

$\omega 1$: JISK5101-91 20.1 顔料試験方法の静置法による見掛け比容 (ml/g) を測定し、下記の式(h)により計算した静置空隙率 (%)

$$(h) \omega 1 = \left\{ 1 - \frac{1}{2.9 \times [\text{見掛け比容}]} \right\} \times 100 (\%)$$

$\omega 2$: 試料0.5gを断面積 $2cm^2$ の円筒に充填、30 kg/cm^2 の圧力で30秒間加圧し、その厚さをノギスで

測定し、下記の式(i)より計算した加圧空隙率 (%)

$$(i) \omega 2 = \left\{ 1 - \frac{0.5}{2.9 \times 2 \times [\text{厚さ}]} \right\} \times 100 (\%)$$

$Sw1$: 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2/g)

【請求項2】 平均粒子径 $d \times 1$ が下記の式(j)を満足する請求項1記載の無機分散剤。

$$(j) 0.2 \leq d \times 1 \leq 10 (\mu m)$$

【請求項3】 平均粒子径 $d \times 1$ が下記の式(k)を満足する請求項1記載の無機分散剤。

$$(k) 0.5 \leq d \times 1 \leq 5 (\mu m)$$

【請求項4】 分散係数 α 及びシャープネス β が下記の式(l)及び(m)を同時に満足する請求項1～3のいずれか1項に記載の無機分散剤。

$$(l) 1 \leq \alpha \leq 2$$

$$(m) 0 \leq \beta \leq 1$$

【請求項5】 BET比表面積 $Sw1$ が下記の式(n)を満足する請求項1～4のいずれか1項に記載の無機分散剤。

$$(n) 100 \leq Sw1 \leq 400 (m^2/g)$$

【請求項6】 Ca/Pの原子比が5.56以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の無機分散剤。

【請求項7】 粒子重量に占めるCa/Pの原子比が3.33以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の無機分散剤。

【請求項8】 粒子重量に占めるCa/Pの原子比が1.85以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の無機分散剤。

【請求項9】 リン酸カルシウム系化合物が化学式 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ で表されるとドロキシアパタ

イトである請求項1～8のいずれか1項に記載の無機分散剤。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載の無機分散剤からなることを特徴とする懸濁重合用安定剤。

【請求項11】 懸濁重合可能なビニル系単量体を、重合開始剤、分散媒及び請求項1～9のいずれか1項に記載の無機分散剤からなる安定剤の混合系で懸濁重合して得られる重合体粒子。

【請求項12】 請求項1～9のいずれか1項に記載の無機分散剤を安定剤として、重合体を溶剤に溶解し、水中に分散・懸濁した懸濁液から溶剤を除去して得られる重合体粒子。

【請求項13】 請求項12記載の重合体粒子を低収縮剤として含有することを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂組成物。

【請求項14】 請求項11又は12記載の重合体粒子を使用することを特徴とするトナー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は無機分散剤、それからなる懸濁重合用安定剤、該分散剤を用いた重合体粒子、不飽和ポリエステル樹脂組成物及びトナー組成物に関し、更に詳しくは、高比表面積で表面活性が大きい無機分散剤、それからなる懸濁重合用安定剤、及び該分散剤を用いた、均一でシャープな粒度分布の重合体粒子、

該粒子を用いた不飽和ポリエステル樹脂組成物及びトナー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】球状重合体の製造方法として、例えば懸濁重合する方法及び、重合体を溶剤に溶解し、水中に分散・懸濁した懸濁液から溶剤を除去する方法が知られている。一方、無機分散剤としては、懸濁重合用難水溶性リン酸塩の効果については古くから知られており、とくにヒドロキシアパタイト系の懸濁重合剤について、水溶液中重合性単量体の分散が高くなるように開発されてきた。その改良については特公54-44313号、特開平5-222103号、特開平06-220108号、特開平7-102005号及び特開平7-102006号が知られ、沈降半減期と電気伝導度がその改善の指標とされている。この指標において、沈降半減期は長いほど、電気伝導度は低いほど分散剤として適している。

【0003】懸濁重合用難水溶性リン酸塩を応用した用途としては、例えばポリスチレンの重合においては、一般的な発泡ポリスチレンの重合や、不飽和ポリエステル樹脂組成物の低収縮剤としての三次元重合体微粒子の重合（特開平7-82305）及び静電像現像用トナーの重合がある。また、静電像現像用トナーのように微粒子の重合体に関しては、重合体を溶剤に溶解し、水中に分散・懸濁した懸濁液から溶剤を除去する方法があり、この方法についても効果を有することが報告されている（特開平9-230624）。

【0004】一般の汎用スチレン系単量体の懸濁重合においては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の有機系の界面活性剤からなる分散剤系、あるいは第3リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、ピロリン酸塩等の難水溶性無機塩とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、 α -オレフィンスルホン酸ソーダ、ラウリン硫酸エステルナトリウム塩等のアニオン系界面活性剤を併用する分散剤系等が知られている。しかしながら、有機系の界面活性剤を分散剤と使用した場合は、分散剤が重合体粒子に混入して熱安定性の低下、透明性の悪化、あるいは機械的強度の低下を起こしたり、また重合廃液のCODが高くなるので廃水処理の面からも好ましくない。

【0005】一方、難水溶性無機塩にアニオン系界面活性剤を併用する分散系では、少量の難水溶性無機塩で高い懸濁安定性が得られるが、この分散系でスチレン系単量体を懸濁重合すると、得られる重合体粒子の粒度分布が比較的広いものになる。

【0006】懸濁重合で得られるポリスチレンを主体とする重合体粒子は、一般的には、押出成形あるいは射出成形によって各種成形品とされるが、粒度分布が広い重合体粒子を使用すると成形機への原料供給が変動し、成形品の不良率が高まるという問題が生じる。また、不飽和ポリエステルの低収縮剤としての三次元重合体微粒子

は、不飽和ポリエステルの成形品において、均一な分散性、光沢性、低収縮性及び透明性が劣るという問題が生じる。また、静電荷像現像用トナーに関しては、近年モノクロトナーによる作像に代わって、カラートナーによる作像が要求されるようになり、一方、情報の高密度化の動きに対応しては、解像度の高い、すなわち微細な表現が可能な、小粒子径のトナーが要求されるようになってきているが、このような要求に対しては、粉碎型のトナーでは要求物性を満足することができず、粒子径が0.5～10 μ mの粒度分布が良好なトナーが要求されている。

【0007】懸濁重合で得られるポリスチレンを主体とする重合体粒子の用途は、例えば下記の如く汎用的な（1）～（3）の用途、不飽和ポリエステルの成形品において、均一な分散性、光沢性、低収縮性及び透明性を付与する用途（4）、及びトナーの用途（5）があり、要求される重合体粒子の粒子径は決まっている。

（1）約0.4～0.7mmの粒子径のもの：インスタント食品等のカップ

（2）約0.7～1.8mmの粒子径のもの：各種梱包材

（3）約1.8～3.0mmの粒子径のもの：建材用ボード

（4）約30～80 μ mの粒子径のもの：不飽和ポリエステルの低収縮剤

（5）0.5～10 μ mの粒子径のもの：静電像現像用トナー

【0008】上述の如く重合体粒子の用途によって、要求される粒子径が異なる。即ち、一定の粒度分布内に納まっていないと用途物性が満足できず、重合体の粒度分布が広い場合は、収率が大幅に低下することになる。また、無機分散剤についても、重合体粒子の要求物性に適応できる無機分散剤が求められている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】無機分散剤としてのヒドロキシアパタイトの安定化効果は、従来から微細であればあるほど、界面活性エネルギーが大きく好ましいとされている。しかしながら、通常アパタイトの製造工程から得られるスラリー中の粒子は微細な粒径をしているため容易に凝集し、これが原因で重合体の粒子径が不均一化する結果を招く。すなわち、アパタイト粒子は微細であることと分散性が良好であることが重要である。これらを改良するために、アパタイトスラリーに強力剪断分散処理を施して、脱アグロメレーションを行う方法が一般的である。しかしながら、一般的な合成方法である、水酸化カルシウムスラリーとリン酸から合成したアパタイトの微細結晶の凝集物を均一に分散させることは極めて困難であった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような実情に鑑み鋭意研究の結果、特定の粒子組成、特定の

粒子形状、特定の粒子径と分散度、特定の比表面積を有するリン酸カルシウム系無機分散剤が、所望の粒径で狭い粒度分布幅を有すると共に品質の優れた重合体粒子を与えることができることを見だし本発明に至った。

【0011】本発明の第1は、花卉状多孔質構造を有しCa/Pの原子比が16.7以下のリン酸カルシウム系化合物からなる粒子であり、該粒子が下記の式(a)～(g)を満足することを特徴とする無機分散剤を内容とする。

$$(a) 0.1 \leq d \times 1 \leq 20 (\mu m)$$

$$(b) 1 \leq \alpha \leq 5 \quad \text{但し、} \alpha = d50 / d \times 1$$

$$(c) 0 \leq \beta \leq 2 \quad \text{但し、} \beta = (d90 - d10) / d50$$

$$(d) 0.01 \leq d \times 2 \leq 1 (\mu m)$$

$$(e) 95 \leq \omega 1 \leq 99$$

$$(f) 70 \leq \omega 2 \leq 95$$

$$(g) 50 \leq Sw1 \leq 500 (m^2/g)$$

但し、

$$(h) \omega 1 = \left\{ 1 - \frac{1}{2.9 \times [\text{見掛け比容}]} \right\} \times 100 (\%)$$

$\omega 2$: 試料0.5gを断面積 $2cm^2$ の円筒に充填、30kg/cm²の圧力で30秒間加圧し、その厚さをノギスで

$d \times 1$: 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径(μm)。

α : 分散係数

$d50$: マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子の50%平均粒子径(μm)。

β : シャープネス。

$d90$: マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子の90%通過側累計90%粒子径(μm)。

$d10$: マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子の10%通過側累計10%粒子径(μm)。

$d \times 2$: 水銀圧入法により測定した細孔分布により求めた粒子の平均細孔径(μm)。

$\omega 1$: JISK5101-91 20.1 顔料試験方法の静置法による見掛け比容(ml/g)を測定し、下記の式(h)により計算した静置空隙率(%)

$$(i) \omega 2 = \left\{ 1 - \frac{0.5}{2.9 \times 2 \times [\text{厚さ}]} \right\} \times 100 (\%)$$

$Sw1$: 窒素吸着法によるBET比表面積(m^2/g)

【0012】本発明の第2は、上記無機分散剤からなることを特徴とする懸濁重合用安定剤を内容とする。

【0013】本発明の第3は、懸濁重合可能なビニル系単量体を、重合開始剤、分散媒及び上記無機分散剤からなる安定剤の混合系で懸濁重合して得られる重合体粒子を内容とする。

【0014】本発明の第4は、上記無機分散剤を安定剤として、重合体を溶剤に溶解し、水中に分散・懸濁した懸濁液から溶剤を除去して得られる重合体粒子を内容とする。

【0015】本発明の第5は、上記第3発明の重合体粒子を低収縮剤として含有することを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂組成物を内容とする。

【0016】本発明の第6は、上記第3又は第4発明の重合体粒子を使用することを特徴とするトナー組成物を内容とする。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の第1は無機分散剤であり、重要な特徴は該無機分散剤中の粒子形状にあり、単なるリン酸カルシウム系化合物ではなく、花卉状構造を有する多孔質リン酸カルシウム系化合物で構成されていることにある。本発明の無機分散剤は、花卉状構造であることから高比表面積であり表面活性が大きいため、無

機分散剤としての効果が高い。また、粒子径が均一で分散性が優れており、重合中の単量体、重合中間体及び重合体の均一性を高め、シャープな粒度分布の重合体粒子を生成することが可能となる。すなわち、無機分散剤の特性である表面活性と分散性の相反する作用効果を同時に発揮することが可能となる。このような特性は、小判状の粒形をした、0.1ミクロン程度の極めて微細な粒径である通常のアパタイトでは期待し得なかったことである。すなわち、本発明の無機分散剤は、リン酸カルシウム系化合物-炭酸カルシウムの複合体またはリン酸カルシウム系化合物で形成され、炭酸カルシウムとリン酸類を反応させることによって、花卉状多孔質構造を有し、大きな活性面を持ち、分散性が良好で均一な粒度を有する。

【0018】本発明の無機分散剤の粒子を構成する花卉状多孔質リン酸カルシウム系化合物としては特に制限はないが、非晶質リン酸カルシウム〔略号ACP、化学式 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ 〕、フッ素アパタイト〔略号FAP、化学式 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 〕、塩素アパタイト〔略号CAP、化学式 $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 〕、ヒドロキシアパタイト〔略号HAP、化学式 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 〕、リン酸八カルシウム〔略号OCP、化学式 $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ 〕、リン酸三カルシウム〔略号TCP、化学式 Ca_3

(PO_4)₂〕、リン酸水素カルシウム（略号DCP、化学式 CaHPO_4 ）、リン酸水素カルシウム二水和物（略号DCPD、化学式 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）等が例示できる。これらは単独で又は2種以上でもよく、中でも組成の安定性が高いという観点からヒドロキシアパタイト、リン酸八カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸水素カルシウムが好ましく、特にヒドロキシアパタイトが好ましい。また、安定性が最も高いヒドロキシアパタイトの含有率に関して言えば、全リン酸カルシウム系化合物に対して10重量%以上が好ましく、50重量%がより好ましく、90重量%が最も好ましい。

【0019】本発明の無機分散剤中の粒子に占めるCa/Pの原子比は、1.67以下であり、無機分散効果の観点から5.56以下が好ましく、3.33以下がさらに好ましく、1.85以下が最も好ましい。Ca/Pの原子比の下限は、無機分散剤粒子の安定性を維持するという観点から1.67程度が好ましい。

【0020】本発明の無機分散剤中の粒子の平均粒子径 d_{x1} は、 $0.1 \leq d_{x1} \leq 20$ (μm)である必要があり、好ましくは $0.2 \leq d_{x1} \leq 10$ (μm)、さらに好ましくは $0.5 \leq d_{x1} \leq 5$ (μm)である。平均粒子径 d_{x1} が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合は、粒子の凝集性が強まり、例えば重合に使用した場合には、重合体粒子の均一性が低下し、また $20 \mu\text{m}$ を越えた場合は、分散剤の効果が低下し、重合に使用した場合には、重合体粒子の粒度分布が不均一になり、重合体粒子が重合機壁面に付着する。

【0021】本発明の無機分散剤中の粒子の分散係数 α 及び粒子のシャープネス β は、それぞれ $1 \leq \alpha \leq 5$ 、 $0 \leq \beta \leq 2$ である必要があり、好ましくは $1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $0 \leq \beta \leq 1$ である。粒子の分散係数 α が5を越えた場合は、粗大な凝集体の割合が多くなり、重合に使用した場合には、重合体微粒子の粒度分布が不均一になり、また1未満の場合は、微細粒子の割合が大きくなり、粒子の凝集性が強まり、重合に使用した場合には、重合体粒子が不均一になる。また、シャープネス β が2を越えた場合は、多孔質重合分散剤の粒子径が不均一であるため、重合に使用した場合には、重合体粒子の粒径が不均一になる。

【0022】本発明の無機分散剤中の粒子の平均細孔径 d_{x2} は、 $0.01 \leq d_{x2} \leq 1$ (μm)である必要がある。平均細孔径 d_{x2} が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合は、重合に使用した場合には、重合安定剤としての活性が低いため、重合体粒子が重合機壁面に付着し、また1を越えた場合は、反応中の粘性が大きくなり、重合体粒子の均一性が低下する。

【0023】本発明の無機分散剤中の粒子の静置空隙率 $\omega 1$ 及び加圧空隙率 $\omega 2$ は、それぞれ $95 \leq \omega 1 \leq 99$ 、 $70 \leq \omega 2 \leq 95$ である必要がある。静置空隙率 $\omega 1$ が95未満、加圧空隙率 $\omega 2$ が70未満の場合は、空

隙率が小さいため、重合に使用した場合には、重合体の合一が起こり、重合体粒子の分散性が悪くなり、また静置空隙率 $\omega 1$ が99、加圧空隙率 $\omega 2$ が95を越えた場合、反応中の粘性が大きくなり、重合体粒子の均一性が低下する。

【0024】本発明の無機分散剤中の粒子のBET比表面積 S_{w1} は、 $50 \leq S_{w1} \leq 500$ (m^2/g)である必要があり、好ましくは $100 \leq S_{w1} \leq 400$ (m^2/g)である。BET比表面積 S_{w1} が50未満の場合は、重合に使用した場合には、重合体の均一性が得られないことはもとより、重合体粒子の分散性も悪くなり、また500を越える場合は、重合中の粘性が大きくなり、重合体粒子の均一性が低下する。

【0025】本発明の無機分散剤の調製方法については特に制限はないが、例えば、炭酸カルシウムを分散した水系中で、水可溶性リン酸又は水可溶性リン酸塩と徐々に反応させて、核材表面で花卉状多孔質リン酸カルシウム系化合物を生成させることにより調製される。具体的には、特定の核材となる炭酸カルシウムの水懸濁液分散体と、リン酸の希釈水溶液及び／又は特定のリン酸2水素カルシウムの水懸濁液分散体、及び／又は特定のリン酸水素カルシウム2水塩の水懸濁液分散体を特定の割合で特定の混合条件において混合し、特定の熟成条件で熟成する方法が例示される。

【0026】本発明における無機分散剤は、例えば、公表公報W097/03119等に記載の方法で製造することが可能であり、この方法では無機分散剤は水スラリーで製造されるため、水スラリーとして使用することが可能である。また、常法により脱水、乾燥、粉碎することにより粉末化した無機分散剤としても使用することができる。

【0027】本発明の無機分散剤は、粒子の分散性、安定性等をさらに高めるために、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等のカップリング剤、有機酸、例えば脂肪酸、樹脂酸、アクリル酸等の α 、 β モノエチレン性不飽和カルボン酸及びそのエステル類、シュウ酸、クエン酸、酒石酸等の有機酸、フッ酸等の無機酸、それらの重合体及び共重合体、それらの塩、又はそれらのエステル類等の表面処理剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、 α -オレフィンスルホン酸ソーダ、ラウリン硫酸エステルナトリウム塩等の界面活性剤やヘキサメタリン酸ソーダ、ピロリン酸、ピロリン酸ソーダ、トリポリリン酸、トリポリリン酸ソーダ、トリメタリン酸、ハイポリリン酸等の縮合リン酸及びその塩等を、常法に従い添加又は表面処理しても差し支えない。

【0028】本発明の第2は、上記無機分散剤からなる懸濁重合用安定剤に関し、更に本発明の第3は、上記無機分散剤と懸濁重合可能なビニル系単量体と重合開始剤、及び分散媒の混合系で懸濁重合して得られる重合体粒子に関するものである。すなわち、懸濁重合用安定剤として本発明の無機分散剤を用いた場合、均一でシャー

ブな粒度分布の重合体粒子の生成が可能であり、また、重合体の粒子径制御も可能である。

【0029】懸濁重合法は、従来の懸濁重合の操作を何ら変えることなく、上記無機分散剤を重合用安定剤として用いることができる。ビニル系単量体としては、例えば置換又は非置換のスチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、アクリルニトリル、ビニルエステル、オレフィン類から選ばれた1種又は2種以上の懸濁重合可能な単量体が挙げられるが、特に制限されない。なお、必要に応じて他の有機系安定剤、例えばポリビニールアルコール、CMC、ゼラチンなどの水溶性高分子化合物、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの如き界面活性剤、pH調整剤、比重調整剤又は粘度調整剤、着色剤などを便宜併用することも何ら差し支えない。

【0030】本発明における懸濁重合用の上記無機分散剤の使用量は、その物性や懸濁重合の条件によって様々であるが、多くの場合、単量体に対し固形分として0.1~10.0重量%、好ましくは0.15~5.0重量%の範囲で使用され、懸濁重合開始前に一括投入するか、重合率に応じて、分割投入することも可能である。また、市販のヒドロキシアパタイト無機分散剤と併用しても何ら差し支えない。

【0031】本発明の第4は、本発明の無機分散剤を安定剤として用い、重合体を溶剤に溶解し、水中に分散・懸濁した懸濁液から溶剤を除去して得られる重合体粒子に関するものである。

【0032】具体的には、例えば、トナーを製造する場合が挙げられ、結着樹脂、着色剤及び有機溶媒を含む母液に、界面活性剤及び無機分散剤を含む水溶液を混合した後、有機溶媒、水を除去して製造される。結着樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、重合性ビニル重合体を重合して得られるビニル系重合体などが挙げられる。

【0033】ポリエステル樹脂は、アルコール成分と酸成分を原料として公知の方法で製造することができる。ビニル系重合体としては、各種特性のバランスの点からスチレンを全単量体に対して50重量%以上用い、アクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルのいずれか又はこれらの混合物を、総量で残りの単量体に対し50重量%以上用いて得られる重合体が好ましい。

【0034】着色剤は得ようとするトナーが黒色であるか、カラートナーであるかによって種々選択され、種々の有機顔料、無機顔料及び染料を使用することができる。黒色トナーを得る場合に使用する着色剤としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック等が挙げられ、その中でカーボンブラックが好ましい。カラートナーを得る場合に使用する着色剤としては、例えば、黄色着色剤、赤色着色剤、青色着色剤、橙色着色剤、紫色着色

剤、緑色着色剤等が挙げられる。

【0035】有機溶媒としては、結着樹脂を溶解させることができるものであれば特に限定されないが、例えば、炭化水素(トルエン、キシレン、ヘキサン等)、ハロゲン化炭化水素、アルコールまたはエーテル、エステル、ケトンまたは、アセタールなどが挙げられる。なお、必要に応じて、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの如き界面活性剤、磁性又は磁化性材料、オフセット防止剤、正電荷性又は負電荷性の荷電制御剤、シリカ粉末等の1種又は2種以上を便宜併用することも何ら差し支えない。

【0036】上記トナーの製造における本発明の無機分散剤の使用量は、その物性やトナー製造条件によって様々であるが、多くの場合、樹脂に対し固形分として0.1~10.0重量%、好ましくは0.15~5.0重量%の範囲である。溶媒除去開始前に一括投入してもよく、また溶媒の除去率によって、分割投入することも可能である。

【0037】本発明の第5は、本発明の無機分散剤と懸濁重合可能なビニル系単量体と重合開始剤、分散媒の混合系で懸濁重合した重合体粒子を低収縮剤として含有することを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂組成物に関するものである。ジビニルベンゼン等の架橋剤を添加することによって製造した3次元重合体粒子を使用することが好ましい。また不飽和ポリエステル樹脂組成物の成分として、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体、アクリル酸又はメタクリル酸の低級アルキルエステル、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレートなどの重合性単量体を通常用いられる量で用いることができる。その他、必要に応じて、炭酸カルシウム、アルミナ等の充填剤、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム等の増粘剤、各種有機過酸化化物等の硬化触媒、各種染料、顔料等の着色剤などの各種添加剤を用いることができる。得られたポリエステル樹脂組成物は、SMC、BMC、TMC、RIM法等により各種成形品に利用される。本発明の無機分散剤を使用しビニル系単量体を懸濁重合することにより、シャープな30~80 μ mの重合体粒子を生成することが可能となり、この重合体微粒子を不飽和ポリエステルに配合することによって、低収縮率性、均一な分散性、光沢性、透明性に優れた成形品を得ることが可能である。

【0038】本発明の第6は、本発明の無機分散剤を用いて得られた重合体粒子を使用したトナー組成物に関するものである。トナー結着剤として使用される樹脂は、懸濁重合可能なビニル系単量体と重合開始剤、分散媒の混合系で懸濁重合した重合体粒子を微粉碎により、粒子径が0.5~10 μ m程度の微細な粉碎微粒子を使用する方法と、無機分散剤と結着樹脂、着色剤及び有機溶媒を含むトナー母液と界面活性剤を含有する水溶液を混合

した後、該有機溶媒及び水を除去して得られる微粒子を使用する方法とある。前者の場合は、本発明の無機分散剤を使用し懸濁重合することにより得られたシャープな粒度分布を有する重合体粒子をジェットミル等に粉碎機で粉碎分級することによって得られる結着樹脂が使用できる。本発明の無機分散剤を使用することにより0.5～10 μ m程度の超微粒重合体粒子の製造が可能であり、粉碎によっても重合体粒子のシャープな粒度が失われることがない。後者の場合は、前述の通り特殊な方法により粒子径0.5～10 μ mで、シャープな粒度分布の超微粒重合体粒子の製造が可能であるため、解像度が高く、飛散性が少なく、清掃性の良いトナーの製造が可能である。トナー粒子のシャープ性からは後者が好ましい。

【0039】近年、これまでのモノクロトナーによる作像に変わって、カラートナーによる作像が要求されるようになり、また、情報の高密度化の動きに対応しては、解像度の高いすなわち微細な表現が可能な、小粒子径のトナーが要求されるようになってきているが、本発明のトナー組成物は、これらの要請に十分に答えることができる。

【0040】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げてさらに詳しく説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これら実施例に制限されるものではない。尚、以下の記載において、「%」、「部」は特に断らない限り、それぞれ「重量%」、「重量部」と表す。

【0041】実施例1～4、比較例1～4、比較例5
下記の方法により得られた炭酸カルシウムの水懸濁液と

リン酸の希釈水溶液を、表1及び表2に示した混合条件で混合した後、更に同表に示した熟成条件で熟成を行い、無機分散剤A～Hを得た。

【0042】炭酸カルシウムの水懸濁液：比重1.055で温度が8℃の石灰乳（水酸化カルシウムの水懸濁液）7000リッターに、炭酸ガス濃度27重量%の炉ガスを24 m^3 の流速で導通しpH9まで炭酸化反応を行い、その後40～50℃で5時間攪拌熟成を行うことにより粒子間のアルカリを溶出させpH10.8として分散させ、電子顕微鏡写真より測定した平均粒子径0.05 μ mで粒度分布測定器（株式会社島津製作所製SACP3）により測定した平均粒子径が0.48 μ mである炭酸カルシウムの水懸濁液を調製した。

【0043】混合条件

炭酸カルシウムの水懸濁液固形分濃度	1～15%
リン酸の希釈水溶液濃度	1～50%
攪拌羽根の周速	0.5～50m/秒
時間	0.1～150時間
水懸濁液温度	0～80℃
水懸濁液pH	5～9

【0044】熟成条件

Ca濃度	0.4～5%
時間	0.1～100時間
水懸濁液温度	20～80℃
水懸濁液pH	6～9
攪拌羽根の周速	0.5～50m/秒

【0045】

【表1】

実 施 例	1	2	3	4
無機分散剤	A	B	C	D
炭酸カルシウムの水懸濁液の固 形分濃度 重量%	5	10	5	10
リン酸の希釈水溶液の固形分濃 度 重量%	10	10	5	10
Ca/Pの原子比	1.96	1.75	1.67	4.76
混合条件				
時間 hr	2.5	4.0	10	1.5
水懸濁液温度 ℃	50	50	50	50
水懸濁液 pH	6-6.8	6-6.8	6-6.8	6-6.8
攪拌羽根周速 m/秒	5.0	5.0	10	1.0
熟成条件				
Ca濃度%	1.6	2.6	1.3	3.3
時間 hr	1.0	1.0	1.0	5.0
水懸濁液温度	50	50	50	50
水懸濁液 pH	7-8	7-8	7-8	7-8
攪拌羽根周速 m/秒	5.0	5.0	10	1.0

【0046】

【表2】

比較例	1	2	3	4
無機分散剤	E	F	G	H
炭酸カルシウムの水懸濁液の固形分濃度 重量%	10	10	10	5
リン酸の希釈水溶液の固形分濃度 重量%	10	10	10	10
Ca/Pの原子比	4.76	1.75	1.75	20.83
混合条件				
時間 hr	0.07	1.5	1.5	0.05
水懸濁液温度 ℃	40	40	30	50
水懸濁液 pH	6-6.5	6-6.5	6-6.5	6-6.5
攪拌羽根周速 m/秒	0.3	1.0	5.0	0.2
熟成条件				
Ca濃度%	3.3	2.6	2.6	2.0
時間 hr	1.0	1.0	1.0	1.0
水懸濁液温度 ℃	40	40	30	50
水懸濁液 pH	7-8	7-8	7-8	7-8
攪拌羽根周速 m/秒	0.3	0.3	0.2	0.2

【0047】実施例1～4及び比較例1～4で調製したA～Hの無機分散剤、及び比較例5で用いたIの市販ヒドロキシアパタイト（商品名：リン酸三カルシウム、米山化学工業製）の物性を表3に示す。但し、 $\omega 1$ 、 $\omega 2$ 、HAP含有率については、得られた重合分散剤A～H及び市販のヒドロキシアパタイトを脱水し、700℃以下の乾燥雰囲気下で乾燥し、解砕仕上げを行ったものを用いて測定した。また、粒子表面を比較するために、A粒子と市販のヒドロキシアパタイトの粒子構造を示す電子顕微鏡写真をそれぞれ図1（1000倍）、図2

（10000倍）及び図3（1000倍）、図4（10000倍）に示す。図1、図2より、A粒子は花卉状多孔質構造を有しており、また図3、図4より市販のヒドロキシアパタイトは微細な粒子の凝集物であり、花卉状多孔質構造を有するものではないことがわかる。また、A粒子の粉末X線回折図を図5に、市販のヒドロキシアパタイトのX線回折図を図6に示す。

【0048】

【表3】

無機分散剤 *	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
d x 1 μ m	1.6	0.8	0.4	4.0	0.1	0.4	1.6	25	0.08
α	1.1	1.1	1.1	1.5	35	5.2	25	3.0	27
β	0.6	0.6	0.7	0.8	5.2	2.0	3.0	3.0	3.1
d x 2 μ m	0.02	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.02	1.2	—
ω 1	96	96	97	95	95	96	96	90	91
ω 2	84	85	86	78	75	85	85	68	68
Sw 1	150	160	170	85	85	170	170	45	110
HAP %	85	95	100	35	35	95	95	8	100

* 固形分濃度が10%でディスパー（特殊化工機製）分散後、無機分散剤のスラリーとした。

【0049】実施例5～8、比較例6～10

表4に示すように、固形分濃度10%の無機分散剤A～Iを懸濁安定剤として用いて、下記の配合でスチレンの懸濁重合を行った。攪拌翼付ステンレス製オートクレーブ内に下記の混合物を入れ、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した。次いで、350rpmの攪拌速度で攪拌しながら90℃で10時間反応を続け懸濁重合を行った。次いで、常法により重合物を遠心分離機で脱水し、塩酸で無機分散剤を溶解した後、水洗乾燥してスチレン重合体粒子を得た。その結果は表4に示す。

スチレン単量体	100部
安定剤（無機分散剤スラリー） （固形分換算）	0.3部
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	0.01部
過酸化ベンゾイル	0.2部
水	100部

【0050】ポリスチレン重合体粒子の平均粒子径（D50）と粒度分布・収率（ピーク3ふるい）を表4に示した。更に、重合体粒子のオートクレーブ壁面への付着の様子を肉眼で観察した。

ピーク3ふるい：JIS標準ふるい目開き2.36mm（7.5メッシュ）、目開き2.00mm（8.6メッシュ）、目開き1.70mm（10メッシュ）、目開き1.40mm（12メッシュ）、目開き1.18mm（14メッシュ）、目開き1.18mm（14メッシュ）、目開き1.00mm（16メッシュ）、目開き0.85mm（18メッシュ）、目開き0.71mm（22メッシュ）、目開き0.60mm（26メッシュ）、目開き0.50mm（30メッシュ）、目開き0.425mm（36メッシュ）、目開き0.355mm（42メッシュ）、目開き0.300mm（50メッシュ）、目開き0.250mm（60メッシュ）、目開き0.121mm（70メッシュ）、目開き0.18mm（83メッシュ）で分級し、累積粒度分布曲線を基にして累積重量が50%となる粒径（メディアン径）をD50とし、D50の粒径が属する範囲から分布割合の多い3個のふるいの範囲の粒度分布の割合を示したものをいう。

【0051】

【表4】

	無機分散剤	重合結果		
		平均粒子径 (μm)	粒度分布・収率 (%) ピーク3ふりい	オートクレーブ 壁面への粒子の 付着
実施例5	A	550	92	付着なし
6	B	570	93	付着なし
7	C	500	93	付着なし
8	D	600	90	付着なし
比較例6	E	600	78	一部付着あり
7	F	500	80	一部付着あり
8	G	500	79	一部付着あり
9	H	500	60	全面付着あり
10	I	450	80	一部付着あり

【0052】実施例9～12、比較例11～15
表5に示すように、固形分濃度10%の無機分散剤A～Iを懸濁安定剤として用い、下記の方法で3次元重合体微粒子の製造した。スチレン100部、ジビニルベンゼン0.4部、過酸化ベンゾイル0.6部、水140部、A～Iの10%の無機分散剤2.5部（固形分2.5部）及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1%水溶液1部から構成される3次元重合体微粒子成分をTKホモミキサーHV-Sv型を装備した内径600mm、液面高さ650mmの円筒状容器に150リットル（150kg）仕込み、3300～3500rpmで15分間高速剪断撹拌を行った後、反応釜に仕込み後、反応釜の温度を80℃に上げて10時間重合を進め、冷却、脱水、乾燥して

3次元重合体微粒子を得た。

【0053】3次元重合体微粒子を下記の方法で評価し、評価結果を表5に示す。

重合体微粒子の粒度分布の測定：コールターカウンター（日科機社製ZM型）を使用した。電解液は日科機社製のイトンIIを用いた。粒度分布の測定法はマニュアルに従い測定した。

収率：30～80 μm の粒子径の重合体微粒子の生成率とした。

容器壁面への3次元重合体粒子の付着：肉眼により観察した。

【0054】

【表5】

	無機分散剤	重合結果		
		平均粒子径 (μm)	収率 (%)	容器壁面への 粒子の付着
実施例9	A	55	93	付着なし
10	B	50	95	付着なし
11	C	48	91	付着なし
12	D	60	90	付着なし
比較例11	E	120	50	一部付着あり
12	F	95	55	一部付着あり
13	G	100	57	一部付着あり
14	H	100	45	全面付着あり
15	I	120	55	一部付着あり

【0055】実施例13～16、比較例16～20
表5で合成した3次元重合体粒子を低収縮剤として用い、下記の方法で不飽和ポリエステル樹脂組成物の製造

し、該組成物を用いてBMC成形品を得、収縮率、着色、光沢むら及び透明性の評価を行った。評価結果を表6に示す。

【0056】(1) 不飽和ポリエステル樹脂組成物の製造

攪拌機を備えた容器に不飽和ポリエステル樹脂(ポリセツトPS-9126-2、マレイン酸、テレフタル酸、プロピレングリコールを原料とする不飽和ポリエステル樹脂とスチレン単量体の混合物、日立化成工業株式会社製)100部、硬化剤(パーブチルZ、日本油脂株式会社製)1.5部、充填剤(ハイジライトH320、昭和電工株式会社製)200部、増粘剤(酸化マグネシウム)0.3部、表5の3次元重合体微粒子を15部配合し均一になるまで十分に分散し、不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。

【0057】(2) BMC成形品の製造

上記不飽和ポリエステル樹脂100部に補強剤(ガラスファイバー、日東紡株式会社製)10部を配合し、ニーダで10分間よく混練してコンパウンドを作製した。次にスチレンの飛散を防止するためにポリエチレンテレフタレートフィルムで梱包し、40℃で20時間、コンパ

ウンドを熟成させた。熟成させたコンパウンドを700gとり、寸法220×220(mm)の金型内に入れ、成形温度140℃、成形圧力100kg/cm²、成形時間9分の条件で厚さ6mmのBMC成形品を製造した。

【0058】(3) 成形品の評価

収縮率：得られたBMCの成形品の金型長さ220mmに対応する辺の長さを測定し、下記の基準で評価した。

収縮率(%) = $\left[\frac{(220 - \text{BMC成形品の実測長さ})}{220} \right] \times 100$

着色、光沢むら：成形品の着色、光沢むらの有無を肉眼で評価した。

透明性：日本電色工業製濁度計の可視光を用いて、サンプルのない状態を透過率100%とし、サンプル部を遮蔽した状態を透過率0%とした。この補正をした後、BMC成形品をサンプル部に入れ、その成形品の透過率を測定した。

【0059】

【表6】

	3次元重合体 微粒子	BMC評価結果		
		収縮率 (%)	着色、 光沢むら	透明性 (透過率%)
実施例13	実施例9	0.41	なし	9
14	10	0.42	なし	10
15	11	0.38	なし	10
16	12	0.41	なし	12
比較例16	比較例11	0.80	あり	14
17	12	0.72	あり	15
18	13	0.78	あり	16
19	14	0.73	あり	14
20	15	0.70	あり	14

【0060】実施例17～20、比較例21～25

無機分散剤A～Iを用い、下記の方法でトナーの製造及び評価を行った。

【0061】(1) トナー組成物の製造

ボールミルを用い、結着樹脂(ポリエステル樹脂)92部、着色剤(フタロシアニンブルー、C.I.74160)6部、有機溶媒(トルエン)200部及び添加剤(LR-147)2部を顔料粒子がサブミクロンになるまで攪拌して、トナー母液を製造した。ホモジナイザーを用い、得られたトナー母液を、無機分散剤A～I30部及び界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)1%水溶液)6部及び水540部を含有する水溶液に添加し、ローターの周速を11～19m/秒、温度を35℃として攪拌した。分散終了後、トルエンを温度60～75℃、真空度 $237 \times 10^2 \sim 384 \times 10^2$ Paの条件で溶媒を留去した。有機溶媒留去後、トナーが含まれ

る水溶液を冷却し、この水溶液にpHが2になるまで35%濃塩酸加えて攪拌し、トナーを水洗し無機分散剤を洗い流し、乾燥後トナーを得た。得られたトナー100部に対し、アエロジル(R972、日本アエロジル株式会社製)を0.2部加え、ヘンシェルミキサーで攪拌混合し、外添剤を含むトナーを得た。

【0062】(2) トナー組成物の評価

アクリル樹脂変性シリコーン樹脂で被覆された平均粒子径が40μmの銅一垂鉛フェライトキャリア95%に上記(1)で得られたトナー5%を添加して現像剤を得た。この現像剤を用い、毎分A4サイズ用紙を8枚印刷できるフルカラープリンターQMS Color Script Laser 1000(QMS社製)を使用して、25℃、相対湿度65%の環境で連続印刷した。得られた印刷物を下記の基準で評価した。結果を表7に示した。

【0063】(a) 色調再現性

OHP（オーバーヘッドプロジェクタ）紙に印刷し、それをOHPでカラー画像の再現性を調べ、下記の基準で評価した。

◎：極めて良好：有彩色も中間色も十分に発現している。

○：良好：有彩色も中間色も一応発現している。

×：劣る：有彩色が発現していない。

【0064】(b) 画像濃度、かぶり及び解像度

解像度とかぶりは、マクベス反射濃度計RD514型（A division kollmorgen Corp.社製）を用いて測定した。解像度は、電子写真学会チャートNo. 5-2の画像を複写し、画像を10倍に拡大して1mmあたり何本の等幅、等間隔の線(line pair/mm) が解像しているかを肉眼で判定した。

【0065】(c) トナー飛散

トナーの飛散の有無を肉眼により判定した。

○：飛散が認められない。

×：飛散が認められる。

【0066】(d) 清掃性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーを、スコッチテープ（住友スリーエム製）で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、ブランクとの差を調べた。

◎：差が0.04以下で極めて良好である。

○：上記に準ずる清掃性を有し良好である。

×：上記のいずれにも該当せず劣る。

【0067】

【表7】

	印刷特性						
	無機分散剤	色調再現性	画像濃度	かぶり	解像度	トナー飛散	清掃性
実施例17	A	◎	1.5	0.08	7.0	○	◎
18	B	◎	1.6	0.08	7.0	○	◎
19	C	◎	1.5	0.08	7.0	○	◎
20	D	◎	1.5	0.09	7.0	○	◎
比較例21	E	×	1.0	0.12	5.8	○	◎
22	F	○	1.1	0.10	6.0	×	○
23	G	○	1.1	0.10	6.2	×	×
24	H	×	0.8	0.12	5.5	○	×
25	I	○	1.0	0.10	6.2	○	○

【0068】

【発明の効果】 叙上のとおり、本発明の無機分散剤は高比表面積で表面活性が大きく、例えば懸濁重合用安定剤として、均一でシャープな粒度分布を有する重合体粒子を提供し、また該重合体粒子を用いた不飽和ポリエステル組成物やトナー組成物は良好な品質を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 無機分散剤Aの粒子構造を示す電子顕微鏡写真（1000倍）である。

【図2】 無機分散剤Aの粒子構造を示す電子顕微鏡写真（10000倍）である。

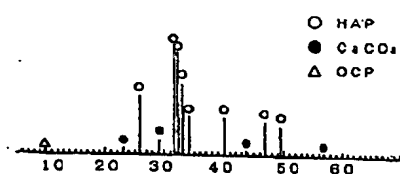
【図3】 市販のヒドロキシアパタイトの粒子構造を示す電子顕微鏡写真（1000倍）である。

【図4】 市販のヒドロキシアパタイトの粒子構造を示す電子顕微鏡写真（10000倍）である。

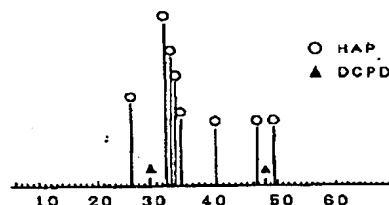
【図5】 無機分散剤AのX線回折図である。

【図6】 市販のヒドロキシアパタイトのX線回折図である。

【図5】

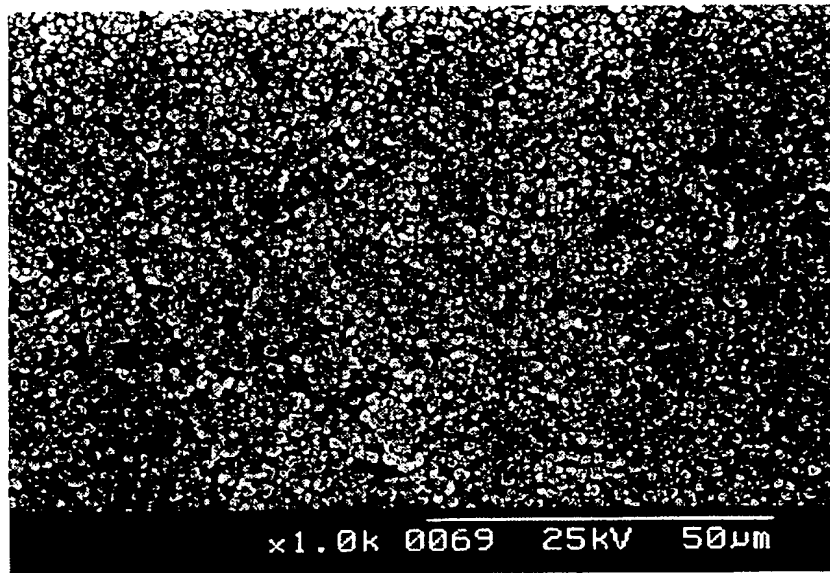


【図6】



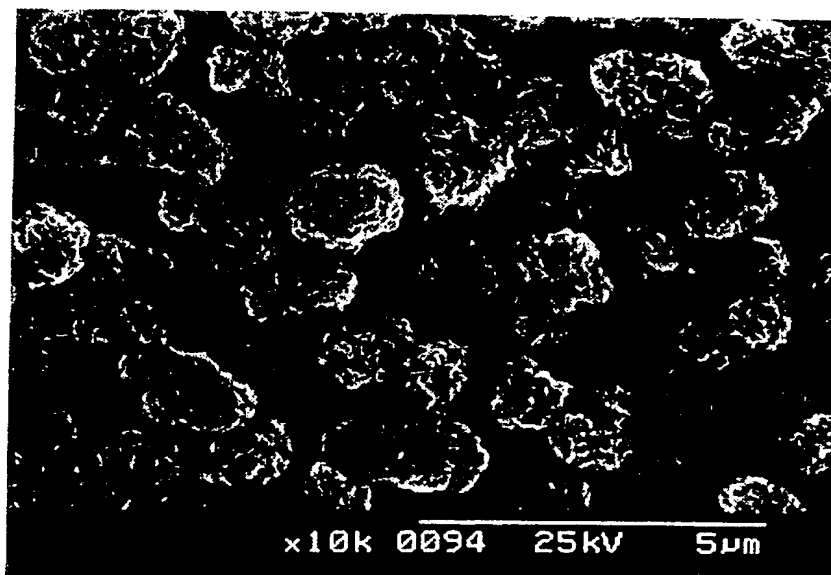
【図1】

図面代用写真



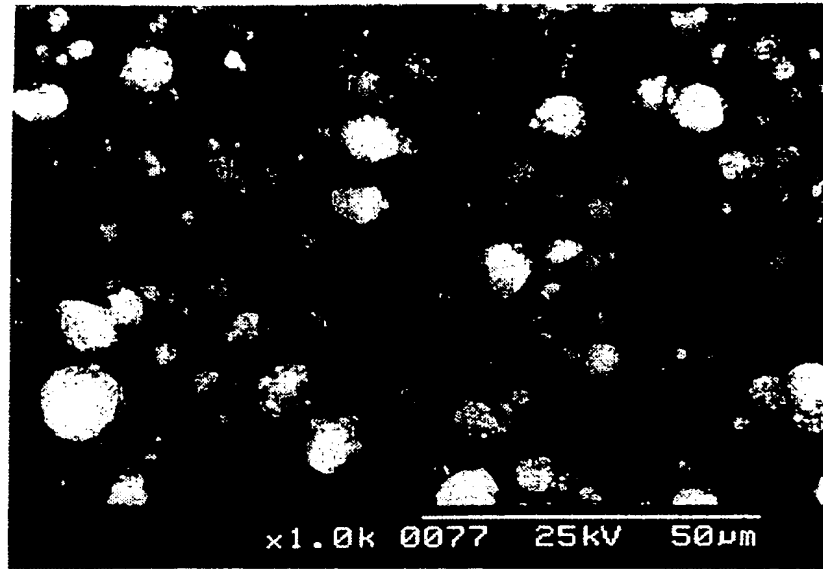
【図2】

図面代用写真



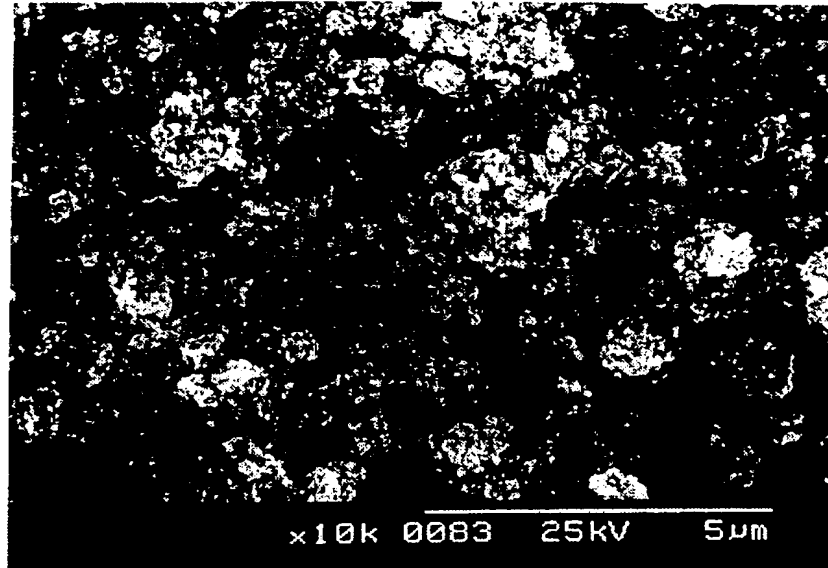
【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 K 3/32

C 0 8 K 3/32

C 0 8 L 67/06

C 0 8 L 67/06

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 3 1

9/08

3 6 5

// (C 0 8 L 67/06

25:04)

(72)発明者 青山 光延

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カ
ルシウム株式会社内

(72)発明者 瀧山 成生

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カ
ルシウム株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.